

4-370689

## Abstract

**PURPOSE:**To prolong the lifetime of a heater for a gas sensor through prevention of heater wire severance, maintain the sensor element at its operating temp. certainly for a long period of time, heighten the upper limit of the heater service temperature, and achieve an air-fuel ratio control with high preciseness.

**CONSTITUTION:**A gas sensor concerned is provided with a heater 2 of such a structure that a heater wire 22 is embedded in non-oxide ceramic 21. This is in particular applied favorably to a cylindrical oxygen sensor used for controlling the air-fuel ratio of a car. Because non-oxide ceramic 21, for example  $\text{Si}_3\text{N}_4$  type or  $\text{AlN}$  type ceramic, is used as a bearer for the heater wire 22, it is free from risk of oxidation.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# 不成立 特許111

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-370689

(43) 公開日 平成4年(1992)12月24日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 5 B 3/10

B 8715-3K

G 0 1 N 27/409

6923-2 J

G 0 1 N 27/ 58

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平3-171869

(22) 出願日

平成3年(1991)6月18日

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 松浦 利孝

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

(72) 発明者 安部 親礼

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

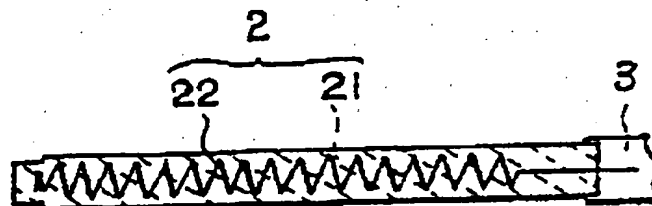
(74) 代理人 弁理士 加藤 朝道

(54) 【発明の名称】 ガス検知器用ヒータ

(57) 【要約】

【構成】 ヒータ (2) が非酸化物セラミック (21) に発熱線 (22) を埋設して成るガス検知器である。特に、自動車の空燃比制御のために使用される筒状酸素センサに適用される。発熱線 (22) の担体として非酸化物セラミック (21) 例えば  $\text{Si}_3\text{N}_4$  質、 $\text{AlN}$  質セラミックを用いているので、発熱線 (22) の酸化が起こらない。

【効果】 ヒータ (2) の断線を防止してヒータ寿命を長くでき、センサ素子 (1) を長期間確実にその作動温度に維持し得る。ヒータ (2) の使用上限温度を高くでき、より高精度の空燃比制御が可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス検知素子を加熱するヒータであって、非酸化物セラミックに発熱体を埋設してなることを特徴とするガス検知器用ヒータ。

【請求項2】 非酸化物セラミックが $Si_3N_4$ 質、 $AlN$ 質セラミックである請求項1記載のガス検知器用ヒータ。

【請求項3】 検知素子を加熱するヒータが非酸化物セラミックに発熱線を埋設してなることを特徴とするガス検知器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はヒータ加熱方式のガス検知器、特に筒状ジルコニア酸素センサに関する。

## 【0002】

【従来の技術・課題】 従来の酸素センサはセンサ素子を所定の作動温度に維持するため、そのセンサ素子近傍にヒータを備える。例えば筒状ジルコニア酸素センサの場合、通常そのヒータとしては、 $Al_2O_3$ 質などの金属酸化物セラミックグリーンシートにタングステン (W) やモリブデン (Mo) の発熱パターンをスクリーン印刷し、このシートを $Al_2O_3$ 質円柱状基材に巻回後、同時焼成したものを使用している。

【0003】 しかし、この種のセラミックヒータにあっては、ヒータ温度を高温 (例えば1000℃以上) にした場合、ヒータが断線する不具合を生ずる。特に、筒状ジルコニア酸素センサにおいてヒータによる加熱は筒状素子の内側に離間させてヒータロッドを挿入し、その輻射熱でセンサ素子を加熱するものであるため、ヒータと素子とが一体となった膜状型のものに比べて加熱効率が悪い。そのため、素子を作動温度にするにはそれよりかなり高温にする必要があることから、極めて容易に断線する事態を生じていた。従って、従来のセラミックヒータを用いたガス検知器では、ヒータ温度に上限があり、その上限を越えた場合、寿命の大幅な低下を覚悟する必要があった。

## 【0004】

【課題の解決手段・作用】 本発明者等は従来の金属酸化物セラミックを発熱線の担体として用いたヒータの断線原因について種々検討した結果、ヒータ温度を例えば1000℃以上に上げると、担体の金属酸化物中の酸素 (O) と発熱線 (W)、(Mo) とが反応して化合物 ( $WO_3$ 、 $MoO_3$ ) が出来る。次いで、この化合物がイオン化して発熱線を移動し、その結果発熱線内にW、Moのない所が生じることに起因することが判明した。本発明はかかる知見に基づくものであり、本発明のガス検知器特に酸素センサは、ヒータが非酸化物セラミックに発熱線を埋設してなることを特徴とする。

【0005】 本発明では発熱線の担体として非酸化物セラミックを用いているので、発熱線の酸化が起らず、

(2)

2

それに基づく発熱線の断線を防止できる。

【0006】 非酸化物セラミックとしては、耐熱性に優れた $Si_3N_4$ 質セラミックが好ましい。その他、熱伝導性に優れ、安定性も高い $AlN$ 質セラミックなども使用できる。こうした非酸化物セラミックには、通常の如く種々の焼結助剤例えば2A族、3B族酸化物、希土類金属酸化物、遷移金属酸化物を少量含有してもよいことは勿論である。熱伝導性を阻害させないため、平均結晶粒径2.0 $\mu m$ 以下、相対理論密度80%以上であることが望ましい。又、発熱線との反応を起こし易い発熱線周囲 (例えば厚み0.6mm) に位置する担体について非酸化物セラミックとし、それ以外の部分については従来同様、酸化物のセラミックからなる構成としてもよい。尚、非酸化物セラミックによって、発熱線の酸化に基づく断線が防止できる限り、繊維やウイスキーを配合して、ヒータロッドの強化を図ることなども必要に応じて行なってもよい。

【0007】 発熱線の方法としては既知のもの例えばタングステン (W)、モリブデン (Mo)、更にはこれらの成分に白金 (Pt)、ロジウム (Rh) 等の高融点金属成分を混合したものなどを使用できる。その直径は、0.02~0.25mmより好ましくは0.1~0.2mm程度にすることが好ましい。

【0008】 発熱線を非酸化物セラミックに埋設ないしは持封密封させる方法としては、発熱線を非酸化物粉末中に配置した状態で、成形・焼結したり、或いは非酸化物セラミック生シート (211) 表面に金属ペーストヒーターパターン (22) を印刷したものと、金属ペーストを印刷していない非酸化物セラミック生シート (212) とを積層密着させたりする各種方法を使用できる (図3、4)。

【0009】 尚、本発明は、筒状、板状又は膜状など各種の酸素センサー、特にヒータが素子と別体になっているものに好適に使用できる。

## 【0010】

【実施例】 図1は一実施例として自動車排ガス用酸素センサを示したものである。同図において、(1)は筒状センサ素子であり、主としてジルコニア固体電解質の内外面に多孔質電極を形成してなる。そして、(2)がセラミックヒータロッドであり、筒状センサ素子 (1) の内側に約2mm離間して位置し、素子 (1) の中心軸に沿って延びる棒状体とされ、ヒータリード (3) に連結している。尚、(4)はハウジング、(5)は保護キャップである。

【0011】 このセラミックヒータロッド (2) は担体としての $Si_3N_4$ 質セラミック (21) の中に発熱線としてのタングステン (W) 線 (22) を埋設してなる。このヒータロッド (2) は既知の $Si_3N_4$ 質セラミックの製法に準じて製造した。即ち、焼結助剤 (平均粒径3 $\mu m$ 以下の $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ ) 6wt%及び残部 $Si_3N_4$

(3)

4

(3)

尚、自動車用酸素センサを例にとって説明したが、本発明品はセラミックヒータが用いられるガス検知器に広く適用できることは自明であろう。

【0016】

【発明の効果】ヒータ寿命の長いガス検知器を提供でき、センサ素子を長期間確実にその作動温度に維持し得る。又、ヒータの使用上限温度を高くでき、より高精度の空燃比制御が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガス検知器（酸素センサ）の一例を示す一部断面正面図

【図2】図1の主要部の拡大断面図であって、センサ素子への組付前の状態を示したもの

【図3】本発明に係るヒータの製造例を示す分解斜視図

【図4】上記製造例により得られたセラミックヒータを示す断面図

【符号の説明】

1…筒状センサ素子

2…セラミックヒータロッド（ヒータ）

21… $\text{Si}_3\text{N}_4$ 質セラミック（非酸化物セラミック）

22…W線（発熱線）

$\text{N}_4$ 粉末（平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下、 $\alpha$ 率 $>90\%$ ）を湿式混合する。次いで、この混合粉末の中に直径 $0.15\text{mm}$ のW線を配置した状態で、ヒータロッド形状にプレス成形する。次いで、この成形体を $300^\circ\text{C}$ でバインダー抜き後、窒素雰囲気中、圧力 $1\sim 1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 、温度 $2000^\circ\text{C}$ で反応焼結した。

【0012】又、筒状センサ素子（1）の製法の一例を挙げれば、 $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ 焼結体（厚さ $25\times$ 外径 $5\times$ 内径 $3\text{mm}$ ）の内外面に化学メッキでPt層（厚さ $0.9\mu\text{m}$ ）を析着し、外面側には更にスピネル粉末をプラズマ溶射して保護層（ $150\mu\text{m}$ ）を形成することにより製造できる。詳細は例えば特開平1-245147を参照されたい。

【0013】そして、この筒状センサ素子（1）の内側に、W線を埋設した $\text{Si}_3\text{N}_4$ 質セラミックヒータロッド（2）を挿入する。その他は通常の工程と同様にして酸素センサを製造した。

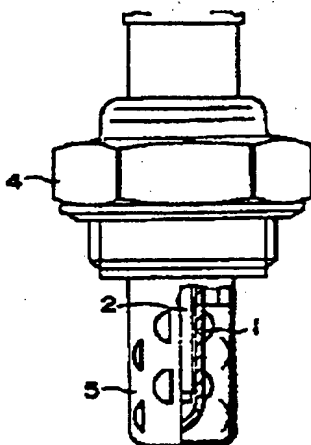
【0014】こうして得られた本発明品と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 質酸化物セラミックヒータ（W線内蔵）を使用した従来品について、ヒータ寿命を調べた。即ち、印加電圧を $15\text{V}$ 、 $16\text{V}$ 及び $17\text{V}$ に設定し、ヒータ発熱体先端部を大気中 $1000^\circ\text{C}$ の炉中に入れ、ヒータに直流電圧を印加し、ヒータ発熱線が断線に至るまでの時間（寿命）を調べたところ、本発明品は従来品に比べて著しく長い寿命を示した（表1参照）。

【0015】

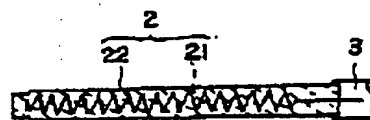
【表1】

印加電圧 (V)	ヒータ 表面温度 ( $^\circ\text{C}$ )	本発明品の 寿命 (時間)	従来品の 寿命 (時間)
15	1250	10000	2000
16	1300	1500	250
17	1340	600	90

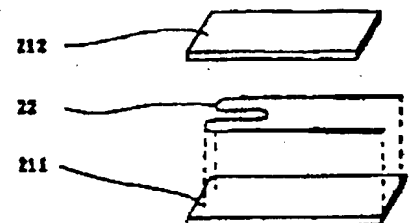
【図1】



【図2】



【図3】



(4)

特開平4-370689

(4)

【図4】

